



TITLE:

STUDIES ON THE REFORMATSKY AND THE RELATED REACTIONS(Abstract_要旨)

AUTHOR(S):

Moriwake, Toshio

CITATION:

Moriwake, Toshio. STUDIES ON THE REFORMATSKY AND THE RELATED REACTIONS. 京都大学, 1962, 工学博士

ISSUE DATE:

1962-06-19

URL:

<http://hdl.handle.net/2433/210935>

RIGHT:

氏 名	森 分 俊 夫 もり わけ とし お
学 位 の 種 類	工 学 博 士
学 位 記 番 号	工 博 第 4 8 号
学位授与の日付	昭 和 37 年 6 月 19 日
学位授与の要件	学 位 規 則 第 5 条 第 1 項 該 当
研究科・専 攻	工 学 研 究 科 工 業 化 学 専 攻
学 位 論 文 題 目	STUDIES ON THE REFORMATSKY AND THE RELATED REACTIONS (レフォルマトスキー反応および関連反応に関する研究)
論文調査委員	(主 査) 教 授 穴 戸 圭 一 教 授 小 田 良 平 教 授 古 川 淳 二

論 文 内 容 の 要 旨

本論文は Studies on the Reformatsky and the related reactions (レフォルマトスキー反応および関連反応に関する研究) と題し、二部九章より成り立っている。第一部はレフォルマトスキー反応において、ブロム醋酸第三ブチルを用いれば、第三ブチル基の電子放出性を利し、従来の方法に比して好結果が得られるべきことを推論してこれを実証し、かつ応用したところを記し、また第二部には関連反応を用いて生理学的に興味ありと思われる数種化合物を合成したところを述べている。

第1章はマグネシウムを助剤とするケトンとブロム醋酸第三ブチルとの縮合について研究したところを記したものであって、従来助剤としては不適當とされていたマグネシウムを用いても、上記の第三ブチルエステルを使えば、同じ条件下で良好な収率で目的とするベータ・ヒドロキシ・エステルが得られることを確かめている。通常の反応助剤亜鉛よりも反応性の高いマグネシウムを用いると、エステルの自己縮合によるベータ・ケト・エステルの生成が起こるのであるが、第三ブチルエステルの採用によりこの副反応が抑制せらる。各種ケトンと該反応を行なった結果を、他の合成法によるベータ・ヒドロキシ・エステルの収率と比較してすぐれたものであることを知り、実施容易な本反応が満足すべきものであることを示している。

第2章はマグネシウムを助剤とするケトンとクロール酢酸第三ブチルとの縮合および溶剤の影響について研究したのを記述したものであって、催涙性の強いブロム酢酸エステルの代わりにクロール酢酸エステルを用い、反応性の低下をマグネシウムの使用によって補わんとしたものであり、種々工夫の結果、ベンゼンとエーテルとの混合溶剤を使い、促進剤として塩化第二水銀を添加することによりブロム化合物とほぼ同程度の収率があげられることを見出している。

第3章はアルミニウムおよびリシウムを助剤とするレフォルマトスキー反応に関する研究の記載であるが、アルミニウムの場合には従来のものに比し、やや収率の向上を見るも合成反応としては無意味であることを認め、また従来例のないリシウムでは、一部のケトンに対しては相当な好収率で目的物が得られる

ことを示している。

第4章はベータ・ヒドロキシ酸第三ブチルエステルよりアルファ・ベータ不飽和酸および飽和酸を製取する反応について研究したところを記したものである。第三ブチルエステルによるレフォルマトスキー反応で先ず生成するヒドロキシ酸第三ブチルエステルは、パラ・トルエンスルホン酸で処理すると、脱水と鹼化とが同時に起こることを認め、ヒドロキシ酸エステルから不飽和酸に導く工程を一段階に圧縮することに成功している。また水酸基を水素原子に還元するような条件、すなわち酢酸中赤燐とヨードとで処理することにより、従来3工程を要していたヒドロキシ酸エステルから飽和酸に導く反応を一段階に圧縮している。

第5章はアルファ・ブロム酸ベンジルエステルとケトンとのマグネシウムを助剤とする縮合反応に関するもので、レフォルマトスキー反応において、エステル成分にベンジル体を用いてもマグネシウムによって縮合が行なわれ、好収率があげられること、およびかくしてできるベータ・ヒドロキシ酸ベンジルエステルが、酢酸中パラジウム炭および硫酸の存在下水素添加することにより一工程で飽和酸に導くことができるのを示している。

第6章はアルファ・アルファ・ジメチル・ベータ・エチル・アレノール酸および6・メチルチオ・アルファ・アルファ・ジメチル・ベータ・エチル・2・ナフチルプロピオン酸の合成にかかわり、以上の研究成果を応用してこれ等生理的に有用なホルモン様物質の合成を行なったところを記述したものである。すなわち6・メトキシおよび6・メチルチオ・2・プロビオナフトンとアルファ・ブロムイソ酪酸第三ブチルとをマグネシウムによって縮合させ、それぞれ80%および84%の収率で相当するベータ・ヒドロキシ酸エステルを合成し、これを酢酸中、赤燐とヨードとで処理して上記の酸を得ている。これ等の方法は従来のものに比し、工程少なく収率よく、特徴のあることを示している。

第7章は4・インダニル・フェニル・ケトン誘導体およびアセアンスレンの合成に関するものである。4・ブロムインダンと置換ベンゾニトリルとをリシウムを助剤として縮合させ、インダニル・フェニル・ケトンとし、これにエルブス反応を行なってアセアンスレン誘導体に導く研究を行ない、各種置換基の影響を調べている。

第8章は4・ヒドロキシ・7・メチルチオ・3'・ケト・1, 2・シクロペンテノフェナンスレン合成の試みにかかわり、6・メチルチオ・2・アセチルナフタレンとフルフラールとを縮合させて得た不飽和アルデヒドを加水分解し、閉環してシクロペンテノン酢酸にまで至った経過を述べているが、第二次環化はできなかったと記している。

第9章はチオクロマノンおよびベンゾチオクロマノンその他誘導体の合成にかかわり、アルファ・チオナフトールにアクリル酸メチルを付加させたものをポリ燐酸で閉環させチオクロマノン類を合成し、蟻酸エチルとの縮合物を異性化反応にかけシアノメチルチオクロマノンとなし、グリオキザル酸メチルと縮合させて3・メチル・3・カルボメトキシチオクロマノンに至っている。

論文審査の結果の要旨

有機合成化学で広く使われるものの一つにレフォルマトスキー反応がある。ケトンまたはアルデヒドに普通、ブロム酢酸エチルを、亜鉛を助剤として反応させるものであるが、必ずしも良好な収率が得られて

